

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279901

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl. C09J 7/02
C09J 11/06
C09J133/06

(21)Application number : 09-223541

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1997

(72)Inventor : NAKASAKI SUNAO
YOSHIZAWA KATSUAKI

(30)Priority

Priority number : 09 21617 Priority date : 04.02.1997 Priority country : JP

(54) ADHESIVE SHEET AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive sheet, little discolored by ultraviolet ray, sunlight, fluorescence or the like, free of cracks, cleavages or the like in the base after being exposed to light, and little deteriorated in tackiness.

SOLUTION: This adhesive sheet consists of a surface base laminated with one or more tack agent layers, wherein the tack agent layer is composed of (A) an acrylic tack agent composition, comprising a (meth)acrylic copolymer as the major ingredient which contains 60 to 99 wt.% of an alkyl ester monomer of (meth)acrylic acid, the monomer having a carbon number of 4 to 18, and (B) a coating solution for the tack agent layer, containing an ultraviolet ray absorber at 0.3 to 10 pts.wt. as the active ingredient per 100 pts.wt. of the (meth)acrylic copolymer, dissolved in an organic solvent in the case of the solid absorber or as it is or diluted with an inorganic solvent in the case of the liquid absorber, the tack agent layer containing the residual solvent at 10 to 2000 ppm after it is dried.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279901

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 7/02
11/06
133/06

C 0 9 J 7/02
11/06
133/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-223541

(22)出願日 平成9年(1997)8月20日

(31)優先権主張番号 特願平9-21617

(32)優先日 平9(1997)2月4日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 中崎 素直

栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2
王子製紙株式会社粘着紙開発研究所内

(72)発明者 吉沢 克明

栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2
王子製紙株式会社粘着紙開発研究所内

(54)【発明の名称】 粘着シートおよび粘着シートの製造方法

(57)【要約】

【課題】特に紫外線、太陽光、蛍光灯等による変色が少なく、かつ光暴露後も基材の割れや裂け等がなく、また粘着着力の変化が少ない粘着シートを提供する。

【解決手段】表面基材に粘着剤層を積層してなる粘着シートにおいて、該粘着剤層が(メタ)アクリル酸の炭素数4~18のアルキルエステルモノマーを60~99重量%含む(メタ)アクリル酸共重合体を主成分とするアクリル系粘着組成物に、(メタ)アクリル酸共重合体100重量部に対し有効成分で0.3~10重量部となるように紫外線吸収剤を、固体の紫外線吸収剤の場合は有機溶媒溶液の形態で、液体の紫外線吸収剤の場合はそのままの形態または有機溶媒で希釈した形態で、含有する粘着剤層用塗液を塗被して構成され、かつ該粘着剤層の乾燥後の残留溶剤濃度が10~2000ppmであることを特徴とする粘着シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面基材に粘着剤層を積層してなる粘着シートにおいて、該粘着剤層が(メタ)アクリル酸の炭素数4～18のアルキルエステルモノマーを60～99重量%含む(メタ)アクリル酸共重合体を主成分とするアクリル系粘着組成物に、(メタ)アクリル酸共重合体100重量部に対し有効成分で0.3～10重量部となるように紫外線吸収剤を、固体の紫外線吸収剤の場合は有機溶剤溶液の形態で、液体の紫外線吸収剤の場合はそのままの形態または有機溶剤で希釈した形態で、含有する粘着剤層用塗液を塗被して構成され、かつ該粘着剤層の乾燥後の残留溶剤濃度が10～2000ppmであることを特徴とする粘着シート。

【請求項2】粘着剤層の340nmにおける吸光度が0.2以上、10.0以下である請求項1記載の粘着シート。

【請求項3】紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール系および/またはベンゾフェノン系の紫外線吸収剤である請求項1または2記載の粘着シート。

【請求項4】有機溶剤がトルエンおよび/または酢酸エチルである請求項1～3の何れか一項に記載の粘着シート。

【請求項5】アクリル系粘着組成物が、(メタ)アクリル酸共重合体100重量部に対し、粘着付与剤を1～50重量部含有する請求項1～4の何れか一項に記載の粘着シート。

【請求項6】表面基材が、易接着コート層を形成した透明フィルムである請求項1～5の何れか一項に記載の粘着シート。

【請求項7】易接着コート層がガラス転移温度70℃以上のアクリル系樹脂を主成分とする層であることを特徴とする請求項6記載の粘着シート。

【請求項8】粘着組成物に、固体の紫外線吸収剤を有機溶剤溶液の形態で混合し、又は液体の紫外線吸収剤を混合し、又は液体の紫外線吸収剤を有機溶剤で希釈して混合し、攪拌した粘着剤層用塗液を、表面基材または剥離シートに塗布し、粘着剤層の残留溶剤濃度が10～2000ppmとなるように乾燥した後、剥離シートまたは表面基材と貼り合わせることを特徴とする粘着シートの製造方法。

【請求項9】粘着組成物が(メタ)アクリル酸の炭素数4～18のアルキルエステルモノマーを60～99重量%含む(メタ)アクリル酸共重合体であり、該(メタ)アクリル酸共重合体100重量部に対し、有効成分で0.3～10重量部の紫外線吸収剤を有機溶剤溶液、液体または希釈した液体の形態で混合する請求項8記載の粘着シートの製造方法。

【請求項10】紫外線吸収剤を混合、攪拌した粘着剤層用塗液に、架橋剤を混合した後、塗布する請求項9記載の粘着シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屋内外で使用される粘着シートに関し、特に紫外線、太陽光、蛍光灯等による変色が少なく、かつ光暴露後も基材の割れや裂け等がなく、また粘着剤の力が少ない粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】粘着シートは、商業用、事務用、工程管理用、物流管理用、家庭用等として広範囲にわたってラベル、ステッカー、ワッペン、配送伝票等の形で使用されている。この粘着シートの一般的構成を説明すると、表面基材と剥離シートとの間に粘着剤をサンドイッチにした状態のものであり、表面基材としては紙、フィルム、あるいはフィルム等が使用される。

【0003】剥離シートとしてはグラシン紙のような高密度原紙、クレコート紙、クラフト紙や上質紙等にポリエチレン等の樹脂フィルムをラミネートしたポリラミ原紙、あるいはクラフト紙や上質紙等にポリビニルアルコール、澱粉等の水溶性高分子等と顔料とを主成分とするバリアー層を設けた樹脂コーティング原紙等にシリコン化合物やフッ素化合物の如き剥離剤を塗布したものが用いられる。

【0004】粘着剤としてはゴム系、アクリル系、ビニルエーテル系等のエマルジョン型、溶剤型ないしは無溶剤型の各種粘着剤が使用される。

【0005】しかしながら、従来の粘着シートでは、基材として紙、塩ビフィルム、合成紙、蒸着PET等の不透明なものを用いると、例えばラベル等をフィルム、プラスチック、ガラス等の透明な被着体に貼りつけた場合、屋内外で長期間にわたって紫外線、太陽光、蛍光灯等に曝されると、粘着剤の変色により粘着剤層の面から見て、被着体および内容物の外観等を著しく損なうなどの欠点があった。

【0006】基材としてポリエチレン、ポリプロピレン、PET等の透明な基材を用いると、被着体の透明、不透明を問わず、屋内外で長期間にわたって紫外線、太陽光、蛍光灯等に曝された場合、粘着剤の変色により被着体および内容物の外観等を著しく損なったり、粘着剤の変色によりラベルの透明性が低下したりする。このようなラベルを貼付した場合には、ラベルの変色や長期間の耐光暴露により印刷の退色を防止できないなどの欠点がある。さらに、ラベル等を被着体に貼付した後、長期間暴露された場合には、被着体に貼り付けたラベルが剥がれるなど、経時的に粘着剤の力が低下するという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、屋内外で使用される粘着シートに関し、特に紫外線、太陽光、蛍光灯等による光変色が少なく、かつ光暴露後も基材の割れ

や裂け等がなく、また粘着剤の力が少ない粘着シートを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、粘着組成物に、紫外線吸収剤を有機溶剤溶液の形態で添加し、塗布形成した粘着剤層の乾燥状態を制御して、該粘着剤層の残留溶剤を10～2000ppmとすることにより優れた耐光性を有する粘着シートが得られることを見出したのである。

【0009】即ち、本発明は、表面基材に粘着剤層を積層してなる粘着シートにおいて、該粘着剤層が(メタ)アクリル酸の炭素数4～18のアルキルエステルモノマーを60～99重量%含む(メタ)アクリル酸共重合体を主成分とするアクリル系粘着組成物に、(メタ)アクリル酸共重合体100重量部に対し有効成分で0.3～10重量部となるように紫外線吸収剤を、固体の紫外線吸収剤の場合は有機溶剤溶液の形態で、液体の紫外線吸収剤の場合はそのままの形態または有機溶剤で希釈した形態で含有する粘着剤層用塗液を塗被して構成され、かつ該粘着剤層の乾燥後の残留溶剤濃度が10～2000ppmであることを特徴とする粘着シートである。

【0010】本発明は、該粘着剤層の340nmにおける吸光度が0.2以上、10.0以下である粘着シートである。

【0011】さらに、本発明は、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール系および/またはベンゾフェノン系の紫外線吸収剤を用いた粘着シートである。

【0012】また、粘着組成物に、固体の紫外線吸収剤を有機溶剤溶液の形態で混合し、又は液体の紫外線吸収剤を混合し、又は液体の紫外線吸収剤を有機溶剤で希釈して混合し、攪拌した粘着剤層用塗液を、表面基材または剥離シートに塗布し、粘着剤層の残留溶剤濃度が10～2000ppmとなるように乾燥した後、剥離シートまたは表面基材と貼り合わせることを特徴とする粘着シートの製造方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】粘着剤層に使用するアクリル系粘着組成物は、(メタ)アクリル酸共重合体を主成分とするものである。(メタ)アクリル酸共重合体は、

(a)。(メタ)アクリル酸の炭素数4～18のアルキルエステルモノマー60～99重量%を含み、更に

(b)。エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマー0.1～10重量%、および、(c)。上記(a)、(b)と共重合可能なその他の単量体0～39.9重量%を有するものである。

【0014】(a)。(メタ)アクリル酸の炭素数4～18のアルキルエステルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸

2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられ、共重合体中に60～99重量%、好ましくは70～98重量%含まれるとよい。因みに、60重量%に満たないと初期の接着力が低下してしまい、また99重量%を越える過剰な配合は、ラベルを貼り付けた際に、粘着剤がはみ出したり、凝集破壊の原因となる。

【0015】(b)。エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、モノアルキルマレイン酸、モノアルキルイタコン酸、モノアルキルフマル酸等が挙げられ、共重合体に0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%含まれるとよい。因みに、0.1重量%に満たない場合には、被着体への糊残りが生じ易く、また10重量%を越える過剰な配合は、経時的に剥離力が重くなるなどの問題がある。この成分は、粘着剤の付着力を付与し、官能基部分が架橋した場合には凝集力が向上する。

【0016】(c)。前記(a)、(b)と共重合可能なその他の単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、ジビニルベンゼン、エチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等のオレフィン系不飽和化合物等が例示できる。これらは、使用しなくてもよいが、添加する場合は共重合体中に39.9重量%程度までの範囲で、適宜配合することができる。この成分は、粘着剤の凝集力向上に効果がある。

【0017】上記の共重合体の製造方法は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法など任意の方法で重合される。なお、重合時のモノマー濃度は、通常30～70重量%、好ましくは40～60重量%程度が適当である。また、重合の際に使用される重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビスブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等の過酸化物、過硫酸アンモニウムと亜硫酸ソーダ、酸性亜硫酸ソーダ等との組み合わせからなる、所謂レドックス系の重合開始剤等が挙げられる。上記重合開始剤の使用量は、通常重合に供するモノマー全量に対して、0.2～2重量%、より好ましくは、0.3～1重量%の範囲で調節される。

【0018】さらに、共重合に際して添加する連鎖移動

剤としては、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸ノニル、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、 β -メルカプトプロピオン酸-2-エチルヘキシル等のチオグリコール酸エステル類、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1-メチル-4-イソプロピリデン-1-シクロヘキセン等を挙げることができる。特に、チオグリコール酸エステル類、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1-メチル-4-イソプロピリデン-1-シクロヘキセンを使用した場合には、得られる共重合体が低臭気となり好ましい。なお、連鎖移動剤の使用量は、重合させる全モノマーの0.001~3重量%程度の範囲で調節される。なお、重合反応は、通常40~100℃の温度条件下、2~8時間かけて行われる。さらに、増粘剤、濡れ剤、レベリング剤、消泡剤等を適宜添加することができる。

【0019】本発明では、更に粘着物性の向上のため、アクリル系粘着組成物に粘着付与剤を配合することが好ましい。粘着付与剤を配合することにより、例えばポリオレフィン等の被着体に対する粘着性も改善される。本発明で使用される粘着付与剤としては、例えばロジン等の天然樹脂、変成ロジン、ロジンおよび変成ロジンの誘導体、ポリテルペン系樹脂、テルペン変成体、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、アルキル-フェノール-アセチレン系樹脂、クマロン-インデン系樹脂、ビニルトルエン- α -メチルスチレン共重合体等が挙げられるが、粘着剤の透明性の観点から脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、アルキル-フェノール-アセチレン系樹脂が好ましい。また、粘着付与剤の配合割合は、(メタ)アクリル酸エステル共重合体100重量部に対して1~50重量部である。因みに、1重量部未満では、粘着力や接着力を向上させる効果に乏しく、50重量部を越えると、逆に粘着力や接着力が低下する傾向にある。

【0020】本発明の粘着シートは、かかるアクリル系粘着組成物の主成分である(メタ)アクリル酸共重合体100重量部に対し、有効成分0.3~10重量部の紫外線吸収剤を液状の形態(固体の紫外線吸収剤は有機溶剤溶液の形態、液体の紫外線吸収剤はそのままの形態か有機溶剤で希釈した形態)で添加し、塗布形成した粘着剤層の乾燥状態を制御して、該粘着剤層の残留溶剤を10~2000ppmとすることを特徴とする。また、本発明では粘着剤層の340nmにおける吸光度が0.2以上、10.0以下になるように調整することが好ましい。これは、用いる紫外線吸収剤の吸収能力に応じて添加量を制御することで行われる。なお、吸光度の測定法は、実施例の項に記載する。

【0021】従来の粘着シートでは、粘着剤中の粘着性

樹脂および重合時に添加される重合開始剤、連鎖移動剤等が紫外線、太陽光、蛍光灯等に曝されることにより変色、分解等を起こす。恐らく、本発明の粘着組成物は液体型あるいは粉体をトルエン等の溶剤に溶解した紫外線吸収剤を粘着性樹脂に均一に分散させるため、紫外線、太陽光、蛍光灯等からのエネルギーを粘着組成物と均一に分散した紫外線吸収剤が効率よく吸収し、熱エネルギーに変換するために、粘着剤の変色および粘着力の低下を抑制するものと思われる。この効果を発揮するためには、最低10ppmの残留溶剤が必要であり、残留溶剤濃度が10ppmに満たない場合は、添加した紫外線吸収剤が析出したり、粘着剤の粘着力が低下する可能性がある。逆に2000ppmを超えて存在すると、溶剤臭がひどくなり、使用上問題となるばかりでなく、使用後の剥離に際し、糊残りが発生しやすい。また、紫外線に対する吸光度を340nmで測定した場合の吸光度が、0.2未満では能力不足で紫外線の影響を防止できず、10.0を超えても効果は飽和しており経済的な無駄になる。

【0022】本発明で使用される紫外線吸収剤としては、シアノアクリレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系またはハイドロキノン系等の紫外線吸収剤、および反応型紫外線吸収剤とポリマーとを反応させるか、または反応性紫外線吸収剤とモノマーを重合させて得られる紫外線吸収性ポリマー等の各種公知のものが使用可能である。

【0023】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ジ-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾリルフェノール]、2, 2'-メチレンビス(3-メトキシ-6-ベンゾイルフェノール)、2, 2'-オクチリデンビス[4-メチル-6-(5'-メチルベンゾトリアゾリル)フェノール]等が挙げられる。

【0024】また、常温で液体のベンゾトリアゾール系

紫外線吸収剤の具体例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-n-アミノフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシルメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、5-tert-ブチル-3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンプロピオン酸オクチル、2-(2'-ヒドロキシsec-ブチル-5'-tert-ブチルフェニル)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0025】ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等が挙げられる。

【0026】サリチル酸系紫外線吸収剤の具体例としてはフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

【0027】シアノアクリレート系紫外線吸収剤の具体例としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0028】ヒンダードアミン系紫外線吸収剤の具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)エステル、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル)マロン酸-ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)エステル等が挙げられる。

【0029】中でも、ベンゾトリアゾール系およびベンゾフェノン系の紫外線吸収剤が、紫外線、太陽光等に対する耐光性能が優れているために、好ましく用いられる。勿論、使用する紫外線吸収剤はこれらに限定されるものではなく、一種を単独で、また必要に応じて二種以上を併用することができる。

【0030】これらの紫外線吸収剤は有機溶剤溶液の形態でアクリル系粘着組成物と混合して粘着剤層用塗液を構成するが、用いる有機溶剤は粘着組成物に対しても溶

解能または膨潤作用を有するものが好ましく、トルエン、酢酸エチルなどを単独、または2種以上を混合して用いることができる。

【0031】また、上記に例示した紫外線吸収剤の有効成分配合量は、(メタ)アクリル酸共重合体100重量部に対し、0.3~10重量部の範囲で調節される。因みに、0.3重量部に満たないと紫外線等の暴露により粘着剤の変色を防ぐことができず、10重量部を越える場合には、初期の接着性能の低下する、粘着組成物が着色してしまうなどの問題があるので好ましくなく、0.5~8重量部程度の配合にとどめることが特に好ましい。

【0032】紫外線吸収剤は、固体、液体ともに使用できるが、固体を有機溶剤に溶解して粘着剤層用塗液に混合する方法が、塗液調製が容易であるので好ましい。粘着剤層用塗液は、例えば紫外線吸収剤をトルエン等の有機溶剤に溶解した溶解液を、アクリル系粘着組成物に添加し、アジテーター等で攪拌することにより調製される。なお、増粘剤、濡れ剤、レベリング剤、消泡剤などの各種助剤は、紫外線吸収剤を含有する溶液の添加するより前に、あるいは後に、あるいは同時に、あるいは紫外線吸収剤溶液に含めてアクリル系粘着組成物に添加するとよい。

【0033】アクリル系粘着組成物は、架橋剤と併用することが好ましい。併用する架橋剤としては、樹脂中に Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等を含むイオン性架橋剤、エポキシ樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アミノ-ホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート樹脂等の架橋剤が例示できる。イオン性架橋剤としては、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等が挙げられる。なかでも、イオン性架橋剤(金属キレート)、エポキシ系架橋剤が無黄変のため好ましい。なお、架橋剤の添加は、紫外線吸収剤の混合攪拌よりも後に行なうことが、粘着組成物のポットライフが長くなるため好ましい。架橋剤は、アクリル系粘着組成物100重量部に対し0.05~10重量部程度配合するとよい。因みに、0.05重量部に満たないと凝集力が弱く糊のこりが発生しやすく、10重量部を越えると粘着力が低下する。

【0034】本発明の粘着シートを構成する表面基材としては、例えば、紙、塩ビフィルム、合成紙、蒸着PETなどの不透明なシート、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、硬質ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート等の透明フィルム類などの透明シートが適宜使用できる。特に透明シートの場合、粘着剤層変色などの問題が顕著だったので、本発明の効果が大きい。

【0035】透明フィルムは、印刷適性を考慮すると、粘着剤層を設けない面に易接着コート層を有することが好ましい。かかる易接着コート層としては、特に限定はないが、メチルメタクリレート系樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂等のガラス転移温度70℃以上のアクリル系樹脂がフィルム基材とのブロッキングが少なく好ましい。また、粘着剤層を形成する面は、コロナ処理を施したものの、易接着コート層を設けたものが、粘着剤層の密着性が優れるので好ましい。特に前記アクリル系樹脂は、本発明で使用する粘着剤層との密着性が優れるので好ましい。

【0036】なお、本発明の粘着シートの形成方法は、上記のようにして得られた粘着剤層用塗液を用い、粘着剤層の乾燥後の残留溶剤濃度が10～2000ppmとなるように乾燥条件を調節すること以外は、常法に従って、剥離シートの剥離剤表面上に粘着組成物を塗被、乾燥して粘着剤層を設け、次いで、上記表面基材と貼合わせる方法、あるいは、上記表面基材上に粘着組成物を塗被、乾燥して粘着剤層を設け、次いで、剥離シートを貼合わせる方法にて仕上げられる。

【0037】この場合の剥離シートの基材としては、グラシン紙の如き高密度原紙、クレーコート紙、クラフト紙、または上質紙等に、例えばカゼイン、デキストリン、澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル共重合体等の天然、または合成樹脂と顔料とを主成分とした目止め層を設けた剥離基材、または、クラフト紙または上質紙等にポリエチレン等をラミネートしたポリラミ紙、またはポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートのフィルム等に水系、溶剤型あるいは無溶剤型のシリコン樹脂やフッ素樹脂等を乾燥重量で0.05～3g/m²程度塗被後、熱硬化あるいは電離放射線硬化等によって剥離層を形成したものが使用される。なお、離型剤を塗被する塗被装置としては、特に限定されるものではないが、例えば、バーコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、エアナイフコーター、多段ロールコーター等が適宜使用される。

【0038】粘着剤層を塗被する塗被装置としては、例えばロールコーター、ナイフコーター、バーコーター、ダイコーター、コンマコーター、リップコーター、リバースグラビアコーター、バリオグラビアコーター等が適宜使用される。そして、粘着剤の塗被量は、乾燥重量で5～50g/m²程度の範囲、好ましくは10～40g/m²程度で調節される。因みに、5g/m²未満では、得られる粘着シートの接着性能が不十分となり、一方50g/m²を越えると粘着シートの貼り合わせ時に粘着

剤がはみ出したり、剥離時に凝集破壊の原因となる恐れがある。

【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論本発明はそれらに限定されるものではない。尚、例中の部、重量、割合、塗被量等は特に断らない限り、全て固形分重量で示すものである。

【0040】実施例1

〔粘着組成物の製造〕単量体混合物としてアクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%、(メタ)アクリル酸ブチル19重量%、アクリル酸1重量%からなる配合組成物をトルエン中で60℃にて4時間共重合させ、固形分濃度が45wt%の(メタ)アクリル酸共重合体を得た。これを粘着組成物とした。

【0041】〔粘着剤層用塗液の調製〕得られた(メタ)アクリル酸共重合体(45wt%)100重量部に対し、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液15重量部を添加混合し、アジテーターで攪拌し、本発明で使用する粘着剤層用塗液を得た。

【0042】〔粘着シートの製造〕市販のポリエチレンラミネート剥離紙に粘着剤層用塗液を、乾燥重量で15g/m²となるように塗布し、残留溶剤濃度が150ppmとなるように乾燥させた後、この粘着剤層面と易接着コート層を有するポリエステルフィルム(商品名「ルミラー」50μm、東レ株式会社製)を貼り合わせて粘着シートを作成した。なお、上記ポリエチレンラミネート剥離紙は、上質紙にポリエチレン層を15μm程度の厚さで熱融着し、該ポリエチレン層にシリコン樹脂を主成分とする剥離剤を塗布乾燥したものである。

【0043】実施例2

粘着シートの製造において残留溶剤濃度が20ppmとなるように乾燥させた以外は実施例1と同様にして、粘着シートを得た。

【0044】実施例3

粘着シートの製造において残留溶剤濃度が1500ppmとなるように乾燥させた以外は実施例1と同様にして、粘着シートを得た。

【0045】比較例1

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を除いた以外は、実施例1と同様にして、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0046】比較例2

粘着シートの製造において残留溶剤濃度が5ppmとなるように乾燥させた以外は実施例1と同様にして、粘着シートを得た。

【0047】比較例3

粘着シートの製造において残留溶剤濃度が2500pp

mとなるように乾燥させた以外は実施例1と同様にし、粘着シートを得た。

【0048】実施例4

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を1.5重量部とした以外は、実施例1と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0049】実施例5

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を2.4重量部とした以外は、実施例1と同様にし、粘着シートを得た。

【0050】比較例4

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を0.3重量部とした以外は、実施例1と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0051】比較例5

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を4.5重量部とした以外は、実施例1と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0052】実施例6

実施例1において、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液1.5重量部を、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンの15wt%トルエン溶解液1.5重量部とした以外は、実施例1と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0053】実施例7

表面基材として、20 μ mのポリプロピレンフィルムを用いた以外は実施例1と同様にし、粘着シートを得た。

【0054】比較例6

表面基材として、20 μ mのポリプロピレンフィルムを用いた以外には、比較例1と同様にし、粘着シートを得た。

【0055】実施例8

〔粘着組成物の製造〕単量体混合物としてアクリル酸-2-エチルヘキシル80重量%、(メタ)アクリル酸ブチル19重量%、アクリル酸1重量%からなる配合組成物をトルエン中で60℃にて4時間共重合させ、固形分濃度が4.5wt%の(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得た。得られた(メタ)アクリル酸エステル共重合体100重量部に対し、粘着付与剤として芳香族系石油樹脂5重量部を添加混合し、粘着組成物を得た。

【0056】〔粘着剤層用塗液の調製〕得られた(メタ)アクリル酸エステル共重合体100重量部に対し、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15

wt%トルエン溶解液1.5重量部を添加混合し、アジテーターで攪拌し、粘着剤層用塗液を得た。

【0057】〔粘着シートの製造〕市販のポリエチレンラミネート剥離紙に上記粘着組成物を、乾燥重量で25g/m²となるように塗布し、残留溶剤濃度が150ppmとなるように乾燥させた後、この粘着剤層面と易接着コート層を設けたポリエステルフィルム(商品名「ルミラー」50 μ m、東レ株式会社製)を貼り合わせて粘着シートを作成した。上記ポリエチレンラミネート剥離紙は、上質紙にポリエチレン層を15 μ m程度の厚さで熱融着し、該ポリエチレン層にシリコン樹脂を主成分とする剥離剤を塗布乾燥したものである。

【0058】実施例9

粘着付与剤として芳香族系石油樹脂4.5重量部を添加混合した以外は実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0059】実施例10

粘着付与剤として芳香族系石油樹脂2.0重量部を添加混合した以外は実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0060】実施例11

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を2.5重量部とした以外は、実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0061】実施例12

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を2.4重量部とした以外は、実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0062】実施例13

実施例8において、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液1.5重量部を、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンの15wt%トルエン溶解液1.5重量部とした以外は、実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0063】比較例7

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を除いた以外は、実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0064】比較例8

粘着シートの製造において残留溶剤濃度が5ppmとなるように乾燥させた以外は実施例8と同様にし、粘着シートを得た。

【0065】比較例9

粘着シートの製造において残留溶剤濃度が2500ppmとなるように乾燥させた以外は実施例8と同様にし、粘着シートを得た。

【0066】比較例10

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を0.3重量部とした以外は、実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0067】比較例11

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの15wt%トルエン溶解液を70重量部とした以外は、実施例8と同様にし、粘着組成物および粘着シートを得た。

【0068】実施例14

表面基材として、易接着コート層を設けたポリプロピレンフィルム(商品名「155LL-534」50 μ m、モービル社製)を用いた以外は実施例10と同様にし、粘着シートを得た。

【0069】比較例12

表面基材として、易接着コート層を設けたポリプロピレンフィルム(商品名「155LL-534」50 μ m、モービル社製)を用いた以外は比較例7と同様にし、粘着シートを得た。

【0070】比較例13

紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールの粉末を2.25重量部添加したが、(メタ)アクリル酸共重合体中に均一に溶解せず、未溶解物が発生してしまい、粘着シートが得られなかった。

【0071】得られた粘着シートについて、下記の評価を行い、その結果を表1に示す。

【0072】<評価項目>

「吸光度測定」粘着剤層の340nmにおける吸光度は、自記分光光度計(U-3500、日立社製)を用いて、粘着シートの吸光度から表面基材の吸光度を差し引くことにより算出した。

【0073】「耐光性」赤、黒、黄の3色を印刷したアート紙および白紙のアート紙にサンプルを貼着し、紫外線照射後の白紙変色、基材の割れおよび印刷の退色を目視にて評価した。紫外線照射は基材面に低温サイクルサンシャイン・キセノンロングライフウエザーメーター(商品名: WEL-7XS-LHP-B・EcS, スガ試験機社製)(放射照度: 390W/m², 照射波長: 300~700nm)により720時間照射した。

【0074】

〔評価基準〕

白紙変色	(なし)	(大きい)
	A--B--C--D--E	
印刷退色	(なし)	(大きい)
	A--B--C--D--E	
基材の割れ	(なし)	(大きい)
	A--B--C--D--E	

【0075】「粘着力」JIS-Z-0237の常態粘着力の測定方法に準拠して、紫外線照射前後のSUS板に対する粘着力を測定した(単位: g/25mm)。紫外線の照射は、基材面から低温サイクルサンシャイン・キセノンロングライフウエザーメーター(商品名: WEL-7XS-LHP-B・EcS, スガ試験機社製)を用い、放射照度が390W/m²、照射波長が300~700nmの条件で400時間照射した。

【0076】「糊残り」ウエザーメーター処理前の粘着力測定後の被着体に対する糊残りを目視にて評価した。

糊残り	(なし)	(多い)
	A--B--C--D--E	

【0077】「PP容器適正」ポリプロピレンで製造された家庭用洗剤容器に貼付して、ラベルの浮きの評価を行った。

○: ラベル浮きがなく非常に優れている。

△: 若干ラベルの浮きがあるが、実用可能なレベルである。

×: ラベルの浮きが大きく、実用できないレベルである。

【0078】「総合評価」粘着シートとしての実用評価を総合的に評価した。

◎: 耐光性を有する粘着シートとして非常に優れている。

○: 耐光性が若干劣る、又は粘着シートとして若干問題があるが、実用可能レベルである。

△: 耐光性は優れるものの、粘着シートとして問題があり、実用できないレベルである。

×: 耐光性が劣り、実用できないレベルである。

【0079】

【表1】

	吸光度 (340nm)	耐光性			粘着力(g/25mm)		糊残り	PP容器 適正	総合 評価
		白紙 変色	印刷 退色	基材 割れ	処理前	処理後			
実施例 1	4.1	B	B	A	830	780	A	△	◎
実施例 2	4.1	B	B	A	780	750	A	△	◎
実施例 3	4.1	B	B	A	800	730	B	△	○
比較例 1	0.01	E	E	C	840	280	A	△	×
比較例 2	4.1	B	B	A	400	330	A	×	△
比較例 3	4.1	B	B	A	640	520	E	△	△
実施例 4	0.3	C	C	A	850	720	A	△	○
実施例 5	6.8	A	A	A	720	690	A	△	◎
比較例 4	0.06	D	D	B	820	340	A	△	×
比較例 5	12.9	A	A	A	460	440	A	×	△
実施例 6	3.9	B	B	A	810	770	A	△	◎
実施例 7	4.1	B	B	B	790	760	A	○	○
比較例 6	0.01	E	E	E	780	300	A	○	×
実施例 8	4.0	B	B	A	1500	1400	A	○	◎
実施例 9	4.0	B	B	A	1350	1300	A	○	◎
実施例 10	4.0	B	B	A	1480	1420	A	○	◎
実施例 11	0.5	C	C	A	1510	1380	A	○	○
実施例 12	6.6	A	A	A	1320	1280	A	○	◎
実施例 13	3.7	B	B	A	1470	1410	A	○	◎
比較例 7	0.01	E	E	C	1430	590	A	○	×
比較例 8	4.0	B	B	A	400	330	A	×	△
比較例 9	4.0	B	B	A	980	960	E	×	△
比較例 10	0.05	D	D	B	1510	480	A	○	×
比較例 11	13.0	A	A	A	850	800	A	△	△
実施例 14	4.0	B	B	B	1470	1420	A	○	○
比較例 12	0.01	E	E	E	1800	300	A	○	×

【0080】表1の結果から明らかなように、(メタ)アクリル酸共重合体100重量部(固形)に対し、紫外線吸収剤の有効成分が0.3重量部以上、10重量部以下の実施例の場合には、白紙変色、印刷退色、基材割れ、粘着力、糊残りのバランスが取れている。比較例2, 8のように残留溶剤が10ppm未満の場合、処理前の粘着力が低下してしまい、また比較例3, 9のように残留溶剤が2000ppmを越えると糊残りが発生する。残留溶剤が10ppm以上、2000ppm以下の各実施例の場合には、処理前の粘着力の低下および糊残りはない。比較例4, 10のように紫外線吸収剤の有効

成分が0.3重量部未満では、白紙変色、印刷退色、基材割れが劣り、比較例5, 11のように有効成分が10重量部を越えると、処理前の粘着力が低下する。また、実施例8～14のように、粘着付与剤を配合すると、ポリプロピレン(PP)容器に対しても優れた接着性を示す粘着シートとなることがわかる。

【0081】

【発明の効果】このように本発明の粘着シートは、耐光暴露による変色および印刷の退色防止に優れ、かつ、耐光暴露後も基材の割れや裂け等がなく、粘着力の変化の少ない粘着シートであった。